

дить по скорости сшивки полимера в присутствии ингибитора. Оказалось, что продукты сшивки ПЭ имеют достаточно низкую молекулярную массу и легко растворимы, так что скорость сшивки можно легко измерить по росту вязкости системы, определяемой вискозиметрически. На рис. 2 представлены результаты измерений иницированной сшивки образцов ПЭ, содержащих (прямая 4) и не содержащих (прямая 1) гидроперекись. Видно, что механизм влияния ROOH на сшивку полимера более сложен, чем простое увеличение w_n за счет распада ROOH на радикалы: при росте w_n на 4% скорость сшивки возросла в 2 раза. Влияние ROOH на эффективность ингибиторов в процессах сшивки имеет такой же характер, как и в реакциях окисления и деструкции ПЭ: реакция (-7) резко понижает эффективность амина (прямая 5) и значительно меньше — эффективность фенола (кривая 6). При сшивке ПЭ, не содержащего ROOH, значение f для амина равно 2,9 ($\tau=30$ мин.) и для фенола — 3,9 ($\tau=90$ мин.), что близко к значениям f для этих ингибиторов в реакциях окисления и деструкции ПЭ. Таким образом, с помощью ПЭ можно сопоставить ряды ингибиторов разной структуры по их эффективности в реакциях окисления, деструкции и сшивки и выявить влияние отдельных элементов структуры ингибиторов на их эффективность в каждом из этих процессов. В частности, полученные данные показывают, что тормозящая активность исследованных ингибиторов в процессах деструкции и сшивки симбатна их эффективности при окислении ПЭВД.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. Т. Денисову за большую помощь в работе.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 47, 2425, 1973.
2. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 233.

УДК 541.64:547(39+538.141+241)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

А. П. Хардин, Ю. Н. Каргин, Н. В. Крюков

В настоящее время большое внимание уделяется установлению взаимосвязи между структурой непредельных фосфорорганических соединений и их активностью в радикальной полимеризации и сополимеризации. В ряде работ была показана возможность получения органических стекол пониженной горючести путем радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с акриловыми производными фосфоновых кислот [1—3]. В работах [4—6] были исследованы полимеризация и сополимеризация метакриловых и акриловых производных кислот фосфора и показано влияние структуры фосфорорганического непредельного соединения на его активность при полимеризации и сополимеризации. Цель данной работы — изучить сополимеризацию метакриловых производных фосфоновых кислот общей формулы



где $R_1=CH_3$; C_6H_5 ; $R_2=C_2H_5$; C_6H_5 , со стиролом и ММА и показать влияние различных заместителей в молекуле фосфорсодержащего метакрилата на его активность в этих процессах.

Из кинетических данных по сополимеризации γ -метакрилоил- β -хлорпропоксизтоксиметилфосфоната (I), γ -метакрилоил- β -хлорпропоксифеноксиметилфосфоната (II) и γ -метакрилоил- β -хлорпропоксифеноксифенилфосфоната (III) со стиролом и ММА следует, что линейная зависимость выхода сополимера от времени сохраняется до 20–30%-ной конверсии,

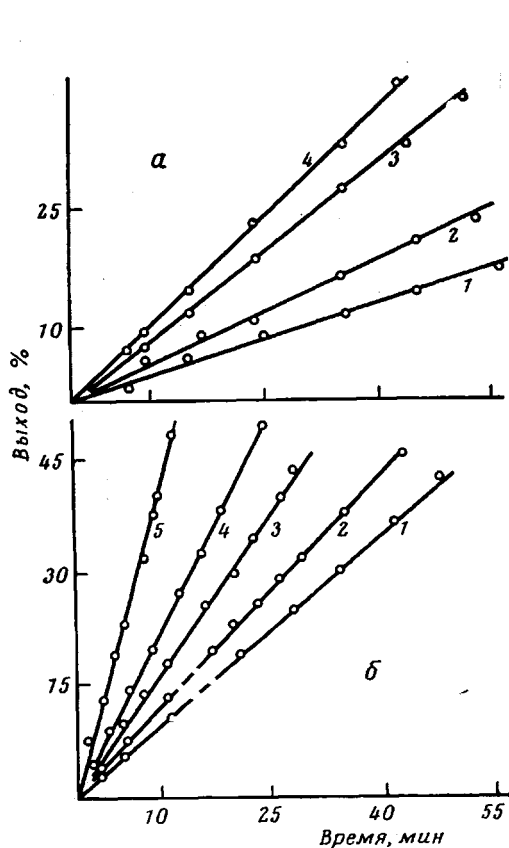


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от времени при сополимеризации стирола с I (а) и ММА с III (б)

M_1 , мол. %: 1—20, 2—40, 3—50 (а), 60 (б), 4—60 (а), 80 (б), 5—80

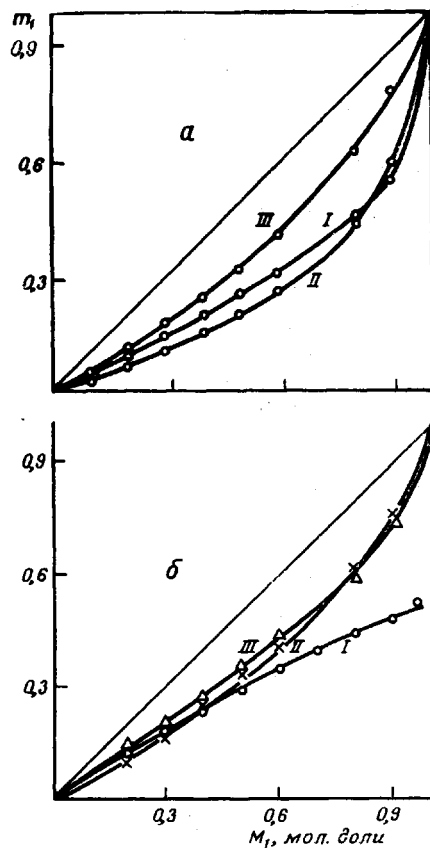


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров стирола (а) и ММА (б) с M_1 (цифры у кривых) от состава мономерной смеси

а скорость сополимеризации возрастает с увеличением доли фосфорсодержащего мономера (M_1); отдельные результаты для примера приведены на рис. 1.

Все сополимеры стирола и ММА с фосфорсодержащими метакрилатами для любых исходных соотношений мономеров обогащены звеньями стирола и ММА (рис. 2), т. е. реакционная способность стирола и ММА выше, чем у фосфорсодержащих мономеров. Для количественной оценки реакционных способностей фосфорсодержащих метакрилатов (M_1) по дифференциальному уравнению Майо—Льюиса [7] и по универсальному методу расчета [8] были рассчитаны константы сополимеризации. Полученные значения представлены в таблице.

По схеме Алфрея—Прайса были вычислены факторы сопряжения Q_1 и факторы полярности e_1 для I и II, используя соответствующие значения для стирола ($Q_2=1$, $e_2=-0,8$) [9]: для I $Q_1=0,184$, $e_1=0,45$; для II $Q_1=0,179$, $e_1=-0,164$.

Значения e_1 показывают, что замена этильного заместителя в эфирной группе I на фенильный (мономер II) приводит к изменению характера фосфорсодержащих метакрилатов: от электроноакцепторного в случае I к электронодонорному в случае II.

Из таблицы видно, что замена этильного заместителя в эфирной группе молекулы I на фенильный (молекула II) приводит к увеличению активности фосфорсодержащего мономера в сополимеризации со стиролом и ММА (по r_1). Замена метильного заместителя у атома фосфора в молекуле II на фенильный заместитель (молекула III) активизирует молекулу (по $1/r_2$).

Константы сополимеризации r_1 и r_2 , полученные при радикальной блочной сополимеризации M_1 со стиролом и ММА

M_2	M_1	M_1		r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_2$
		R_1	R_2				
Стирол	I	CH_3	C_2H_5	$0,07 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,05$	0,140	0,500
	II	CH_3	C_6H_5	$0,12 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,05$	0,403	0,298
	III	C_6H_5	C_6H_5	$0,39 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,05$	0,729	0,535
ММА	I	CH_3	C_2H_5	$0,01 \pm 0,001$	$1,51 \pm 0,05$	0,015	0,662
	II	CH_3	C_6H_5	$0,30 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,05$	0,483	0,621
	III	C_6H_5	C_6H_5	$0,26 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,05$	0,356	0,729

Склонность к чередованию звеньев мономеров в макромолекуле сополимеров со стиролом и ММА падает в ряду I > II > III.

Все сополимеры со стиролом при содержании фосфорсодержащего компонента до 30 мол. % представляют собой бесцветные органические стекла, при увеличении содержания фосфорсодержащего мономера — эластомеры. Сополимеры на основе II и III нерастворимы в известных органических растворителях. Сополимеры на основе I с содержанием последнего до 16 мол. % растворимы в гексаметилфосфортриамиде. Удельная вязкость растворов сополимера стирола с I при увеличении доли фосфорсодержащего компонента падает. Характеристическая вязкость сополимера с I равна 0,48 *дл/г* (при содержании I 15 мол. %). Наибольшей стойкостью к термоокислительной деструкции обладают сополимеры на основе I. Все сополимеры, содержащие свыше 20 мол. % фосфорсодержащей компоненты, теряют в весе при горении (по методу «огневой трубы») от 3,5 до 8% и горят самостоятельно от 1 до 5 сек.

Сополимеры с ММА при содержании фосфорсодержащего компонента до 30 мол. % представляют собой органические стекла, нерастворимые ни в одном из известных органических растворителей. По тепло- и термоокислительной стойкости сополимеры не уступают ПММА. Механические свойства сополимеров при содержании в них до 20 мол. % фосфорсодержащего компонента находятся на уровне ПММА. Все полученные сополимеры затухают при выносе из открытого пламени в течение 3—6 сек.

Полученные нами фосфорсодержащие метакрилаты имели следующие характеристики: I — n_D^{20} 1,4642, d_4^{20} 1,2098, молекулярная масса (криоскопия в бензоле); найдено 284; вычислено 282,5; MR_D : найдено 64,96; вычислено 65,55; элементный анализ: найдено, %: C 41,9; H 6,2; P 10,7; Cl 12,6; вычислено, %: C 42,2; H 6,3; P 10,9; Cl 12,5; II — т. пл. 45,5°, молекулярная масса (криоскопия в бензоле): найдено 338, вычислено 332,5, элементный анализ: найдено, %: C 50,9; H 5,3; P 9,2; Cl 10,8; вычислено, %: C 50,5; H 5,4; P 9,3; Cl 10,7; III — n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,2977; молекулярная масса (криоскопия в бензоле): найдено 393; вычислено 394,5; MR_D : найдено 101,170, вычислено 100,923, элементный анализ: найдено, %: C 56,9; H 5,1; P 7,7; Cl 9,1; вычислено, %: C 57,0; H 5,1; P 7,8; Cl 9,0. Чистота мономеров подтверждалась данными ГЖХ (хроматограф «Цвет-4», пламенно-ионизационный детектор, насадка DS-550 на хроматоне N-AW).

В сополимеризации использовали свежеперегранный стирол с т. кип. 52—53°/50 *тор*, n_D^{20} 1,5458 и ММА с т. кип. 100°, n_D^{20} 1,415. В качестве инициатора при-

меняли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола (т. пл. 105°), в количестве 0,2 мол. %.

Сополимеризацию проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах, с предварительным удалением воздуха многократным вакуумированием и продувкой аргоном при температуре $70 \pm 0,1^\circ$ (стирол) и $60 \pm 0,1^\circ$ (ММА). Сополимеры выделяли высаживанием в метанол и очищали экстрагированием в аппарате Сокслета смесью метанола и хлороформа, сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Кинетику сополимеризации до 25–30%-ной (стирол) и 45–60%-ной (ММА) конверсии изучали гравиметрически. Состав сополимеров определяли по анализам на Р и Сl. Константы сополимеризации рассчитывали при 3–5%-ной конверсии, а для пары номер III – ММА – при 2–5%-ной конверсии.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, *Высокомолек. соед.*, 7, 1248, 1965.
2. Пат. США 2993033, 1961; РЖХим, 1963, 5Т33П.
3. Японск. пат. 18490, 1971; РЖХим, 1972, 3С312П.
4. М. П. Дианов, М. С. Лапин, А. А. Мусликин, *Изв. АН СССР, серия химич.* 1971, 519.
5. В. Г. Бобырев, *Диссертация*, 1973.
6. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1964, 538.
7. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594, 1944.
8. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, *Высокомолек. соед.*, А12, 2739, 1971.
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, *Сополимеризация*, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541.64:542.954:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,2-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА С 1,3-БИС-(γ -ХЛОРФОРМИАТОПРОПИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ И 1,3-БИС-[γ -(*o*-ХЛОРФОРМИАТОФЕНИЛ)ПРОПИЛ]-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

*Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян,
В. Д. Шелудяков, Д. Я. Жинкин*

Химия поликарбонатов, содержащих кремний, начала развиваться в начале 60-х годов, и в настоящее время благодаря способности этих модифицированных поликарбонатов к высокоселективному газоразделению с большой производительностью получила большое значение [1–5]. Данная работа является продолжением исследований по синтезу и изучению свойств различных полисилоксанкарбонатов (ПСК).

Методика синтеза кремнийорганических бисхлорформатов приведена в работе [6]. 1,3-Бис-(γ -хлорформиапропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (I) – бесцветная жидкость с т. кип. $140\text{--}141^\circ/0,8$ тор; n_D^{20} 1,4472; d_4^{20} 1,1100; 1,3-бис[γ -(*o*-хлорформиафенил)пропил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II) – светло-желтая жидкость с т. кип. $215\text{--}220^\circ/2$ тор; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 1,1349; 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (диан) имел т. пл. $156\text{--}157^\circ$. Растворители и триэтиламин (ТЭА) очищали от примесей по известным методикам; чистоту их контролировали ГЖХ.

Поликонденсацию проводили в термостатированном реакторе (20°), снабженном мешалкой, капельной воронкой и трубкой подвода инертного газа. При проведении опыта в реактор помещали исходный щелочной раствор диана, ТЭА (как катализатор) и дегазировали при перемешивании в течение 15 мин; затем добавляли раствор I или II в органическом растворителе. По окончании реакции раствор полимера нейтрализовали 5%-ным раствором HCl и промывали водой до нейтраль-